

微波高温热解污水污泥制备生物质燃气

左 薇, 田 禹

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, zuoweistar@163.com)

摘 要: 为实现污水污泥安全处理处置及能源化的目标, 提出一种微波高温热解污水污泥制备生物质燃气的方法. 该方法通过在污水污泥中添加不同的微波能吸收物质(活性炭、SiC、石墨及固体残留物), 实现污水污泥在微波场内的快速升温及高温热解. 采用气相色谱(GC)、气质联用(GC-MS)等方法测定热解气组成、热值、 H_2S 及含氮气体产率, 以评价微波高温热解污水污泥制备生物质燃气效能与安全性. 结果表明, 污泥热解气主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 O_2 和 C_xH_y 组成, H_2S 及含氮气体的有效控制是该方法应用的关键.

关键词: 微波高温热解; 污水污泥; 生物质燃气; H_2S ; 含氮气体

中图分类号: X705

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2011)06-0025-04

Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge to produce bio-gas

ZUO Wei, TIAN Yu

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, zuoweistar@163.com)

Abstract: Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge was carried out to produce bio-gas and the characteristics of gaseous products were identified in this study. The analysis by GC showed that microwave pyrolysis generated gases with a high proportion (up to 56%) of CO and H_2 , which had relatively high overall heating values. The gases have potential applications as fuel. Moreover, the content of H_2S and nitrogen-containing gases were also investigated to evaluate the safety of this method.

Key words: microwave-induced pyrolysis; sewage sludge; bio-gas; H_2S ; nitrogen-containing gases

污泥的热解技术^[1-3]能够取得比简单脱水、厌氧消化等污泥预处理技术更为彻底的处理效果, 同时, 产生热值较高的气态产物, 可作为能源加以利用. 目前该项技术研究的关键在于要找到更适宜的能量来源以降低能量的消耗, 产生更多有用物质、更少的危害产物. 近年来, 微波被引入污水污泥热解领域中, 并取得较好的效果: Domínguez 等^[4]的研究表明, 微波可以在几分钟内完成热解, 而传统的热解方式则需几个小时; Menendez 等^[5]发现, 由于微波辐照可以带来污水污泥的快速升温, 热解的固体残留物表面在热解过程中形成了玻璃状结构, 可有效固定污泥中的重金属.

微波高温热解污水污泥技术已引起了国外学者的高度关注, 在高温分解后气体的组成成分等方面已开展初步研究. Menendez 等^[6]以石墨及固体残留物为微波能吸收物质, 在微波炉中进行污泥热解, 并与传统的电炉加热进行了对比, 发现微波高温分解气态产物中 $CO + H_2$ 体积分数高达 66%, 而传统的电炉分解所得气体中高热值的碳氢化合物体积分数较高, 可达 25%. 这表明, 在微波热解过程中, 发生了更为彻底的热裂解反应. 但上述研究尚未考察不同微波能吸收物质对气态产物组成及产率的影响, 没有考察气态产物的二次污染物, 未能对其应用安全性给出评价, 本文将针对以上问题进行相关研究.

收稿日期: 2011-01-06.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50978071); 国家高技术研究发展计划重大项目(2009AA064704).

作者简介: 左 薇(1981—), 女, 博士研究生;
田 禹(1968—), 女, 教授, 博士生导师.

1 实 验

1.1 实验材料

实验所采用的污泥来自哈尔滨文昌污水处理

厂,污泥含水率为 78.1%,挥发分质量分数为 58.3%,灰分为 41.7%。污水污泥基本成分中各有机元素的质量分数分别为:C 35.3%、H 4.1%、N 3.5%、S 5.3%、O 22.2%。其无机元素主要包括 P(0.8%)、Na(0.1%)、Ca(1.5%)、Si(5.8%)及 Mg(0.3%)。重金属分析表明污水污泥中含有多种常见重金属,其质量浓度分别为:Cr 143.5、Cd 4.8、Cu 138.3、Pb 59.9, Zn 700.2, Fe 10 188.9, Ni 38.7 mg/L。

1.2 微波热源热解污泥的实验方法

脱水污泥分别混合碳化硅(SiC)、固体残留物(前一次污水污泥微波高温热解所制得的固体残留物,RC)、石墨(G)和活性炭(AC)4种强微波能吸收物质,以考察不同微波能吸收物质对微波高温热解污水污泥气态产物的影响。依据前期试验,微波能吸收物质添加量为湿污泥质量的24%。微波高温热解采用多模式微波炉,功率0~2 000 W连续可调,频率固定为2.45 GHz,采用红外测温仪检测样品温度(装置见图1)。取100 g污泥与微波能吸收物质的混合物放入石英反应器中,在微波炉内加热至900℃,持续热解15 min。为实现惰性环境,实验前10 min以100 mL/min的流速向系统通入氮气,热解开始后停止通入。热解产生的挥发性物质经三氯甲烷吸收油类产物后,不可冷凝气态产物通过排水法收集到集气瓶中。实验完成后使用玻璃注射器从集气瓶中取样,进行气相色谱分析,确定气态产物的主要化学组成。热解结束后,收集固体产物称量。液体产物产率经计算反应前后三氯甲烷收集装置的质量差得出。气态产物的产率采用差减法获得。实验共设置5个平行样,实验结果为5次试验结果的平均值。

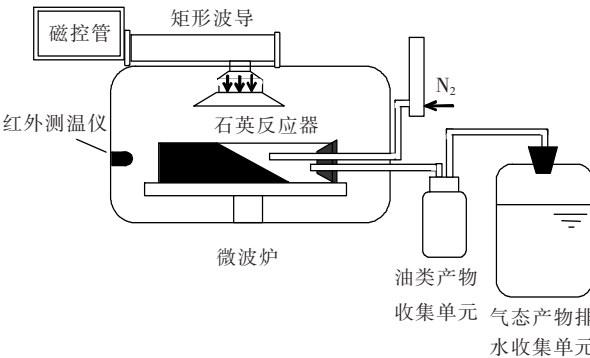


图1 微波高温热解污水污泥反应装置

1.3 传统热源热解污泥的实验方法

取100 g污泥与微波能吸收物质的混合样品放置于石英反应器中,热解时马弗炉的最终温度设置在900℃,电炉的升温速率大概为

25℃/min,温度升到900℃大约需要40 min,在900℃下继续热解15 min。气态产物、油类产物的收集系统与微波热解相同。

2 结果与讨论

2.1 污泥高温热解各相产物分布分析

污泥中含有大量水分,即使经过简单机械脱水的干污泥也含有70%左右的水分。本节研究的微波热解产物指去除蒸发的水分外剩余的油类、气体、固体产物。表1给出了添加不同微波能吸收物质时微波高温热解以及传统高温热解污水污泥固、液、气的三相产率。

表1 污水污泥不同热解方式下各相产物产率 %

热解方式	油类产物	固体产物	气态产物
M-AC	5.2	27.9	66.9
M-G	5.6	27.8	66.6
M-SiC	4.7	21.1	74.2
M-R	12.5	27.0	60.5
E	10.4	26.1	63.5

注:M-AC为以活性炭为微波能吸收物质的污水污泥微波高温热解;M-G为以石墨为微波能吸收物质的污水污泥微波高温热解;M-SiC为以SiC为微波能吸收物质的污水污泥微波高温热解;M-R为以固体残留物为微波能吸收物质的污水污泥微波高温热解;E为传统电炉热解。

从实验结果中可以看出,较传统热解在900℃热解40 min,微波高温热解在相同温度下15 min内就可完成热解并带来较高的气体产率,这表明微波辐射带来更高效、更节能的高温热解。在添加不同微波能吸收物质的样品中,添加了SiC的样品产气率最高,可达74.2%,可见该样品中的大部分有机质均转化为气体。同时可以注意到较高的气态产物产率往往对应较低的油类产率,而固体产率维持在27%左右不变,这是由于污水污泥有机质化合物中的化学键吸收了微波能,发生了热裂解反应,生成大量小分子挥发性物质及油类产物,随着温度进一步升高,部分油类产物又被二次裂解成小分子气态产物,而极难降解物质则留在固相产物中。

2.2 气态产物的成分及性质

不同微波能吸收物质下常规气体产物成分及热值如表2所示。研究表明:不同微波能吸收物质反应条件下,产生的热解气体主要为大量的可燃气体,其体积分数变化规律基本相同: $H_2 > CO > CH_4 > C_2H_4 > C_2H_6 > C_2H_2$ 。

H_2 和CO是水煤气的主要成分,具有重要的工业利用价值。从表2可以看出, H_2 和CO为混

合气体产物中体积分数最高的,该现象可以通过反应(1)~(3)来解释:

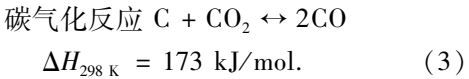
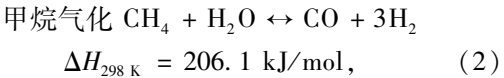
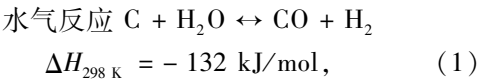
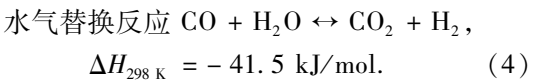


表2 不同微波能吸收物质下常规气体产物成分体积分数 %

气体组分	SiC	RC	G	AC
H ₂	42.7 ± 0.01	42.5 ± 0.04	10.3 ± 0.01	39.6 ± 0.05
CO	11.2 ± 0.05	13.4 ± 0.04	4.1 ± 0.03	15.2 ± 0.04
CO ₂	5.0 ± 0.01	4.6 ± 0.03	3.6 ± 0.03	5.4 ± 0.03
CH ₄	3.6 ± 0.04	3.5 ± 0.01	2.8 ± 0.02	3.5 ± 0.01
C ₂ H ₆	0.5 ± 0.04	0.3 ± 0.02	0.2 ± 0.03	0.3 ± 0.03
C ₂ H ₄	1.5 ± 0.01	1.1 ± 0.03	0.8 ± 0.01	0.5 ± 0.04
C ₂ H ₂	0.1 ± 0.03	0.1 ± 0.01	0	0
O ₂	12.1 ± 0.02	6.2 ± 0.03	11.0 ± 0.02	8.9 ± 0.01
可测气体总量	76.7	71.8	32.8	73.6
高位热值/ (MJ · Nm ⁻³)	9.6 ± 0.04	9.4 ± 0.02	3.6 ± 0.02	8.9 ± 0.03
低位热值/ (MJ · Nm ⁻³)	8.6 ± 0.03	8.4 ± 0.01	3.3 ± 0.03	8.0 ± 0.02

同时,采用 RC、AC、SiC 作为微波能吸收物质时,有利于能源产物 H₂ 和 CO 的产生,其体积分数分别为 39.7%~42.7% 和 11.25%~15.25%。添加 RC 作为微波能吸收物质,可以制得体积分数高达 56% 的 H₂ 及 CO 合成气。

另外,污泥含水率较高也是促使污泥热解气体产物中 H₂ 体积分数较高的一个原因,随着 CO 不断生成,水与一氧化碳反应生成二氧化碳和氢气。即发生以下的气化反应:



添加不同微波能吸收物质时热解气的热值如表 2 所示,可以看出,4 种添加物质产生的热解气热值顺序为 SiC>RC>AC>G。与表 3 比较发现,添加 SiC、回用物质和活性炭的污泥经微波高温热解所产生的气态产物的热值介于水煤气和发生炉气之间,可回收加以利用。

2.3 H₂S 质量浓度及生成机理分析

由于污泥中硫元素质量分数较大,在热解过程中,脱除的硫离子与有机物脱掉的 H₂ 在高温的条件下结合生成 H₂S 等有害气体排放出来,在

空气中被氧化成 SO₂ 形成酸雨,污染环境。H₂S 不仅会造成大气污染、危害人体健康,生物质燃气中的 H₂S 还易与 CO₂ 反应生成对金属有腐蚀性的 COS,该物质的存在降低了生物质燃气的热值并影响其管道可输送性。本文研究了不同条件下污泥高温热解气相产物中硫化氢的质量浓度,以评价污泥热解制取生物质燃气的安全性。

表3 我国几种常用燃气热值 MJ · Nm⁻³

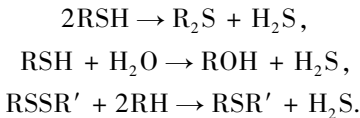
燃气名称	低位热值
炼焦煤汽	17.59
直立式炭化炉气	16.11
混合煤气	13.84
发生炉气	5.74
水煤气	10.37
油催化裂解气	16.49
油热裂解气	34.72
油部分氧化制气	10.92
天然气干气	36.38
油田伴生气	48.30
矿井气	18.81
液化石油气	114.88

由表 4 可知,无论何种热解方式都会有硫化氢产生。其中添加活性炭作微波能吸收物质时,热解气中硫化氢质量浓度最高为 135 mg/L。文献报道,一般炼油厂排出的废气中 H₂S 质量浓度为 105~210 mg/L。不难发现,微波高温热解污水污泥所制备的生物质燃气的 H₂S 质量浓度处于炼油厂废气排放中较低的水平。

表4 不同条件下热解气中 H₂S 的质量浓度 mg · L⁻¹

气体名称	S-SiC	S-R	S-G	S-AC	S-E
H ₂ S	123	127	115	135	600

污泥中的硫主要以有机硫形态存在,一般来说,有机硫中硫醚、二硫醚、脂肪硫醇和连在芳香环上的二硫醚较易脱除,在 500℃ 以下即可分解^[7]。与苯环相连的芳香类硫较难脱除,噻吩类硫是最稳定、最难脱除的有机硫。脂肪硫醚发生热裂解反应,生成的自由基通过内部氢转移而获得稳定;脂肪硫醇的少部分发生热裂解脱除 H₂S,大部分则转移到热解焦油中。脂肪硫醇和二硫醚还可在高温下发生下列反应^[8]:



如果反应温度足够高,芳香硫醚、硫醇、环硫醚亦均可发生硫分解。在污泥热解气化过程中,侧链硫(—SH)和环硫链(—S—)首先破裂,产生最早的挥发硫。

2.4 含氮气态产物体积分数分析

污水污泥微波高温热解的含氮气态产物主要为 NH_3 和 HCN , 其产率占含氮气体总产率的60%以上. 图2是不同微波能吸收物质下含氮气体产率及分布. 可以看出, 掺入回用物质污泥的 NH_3 产率比其他3种添加物的产率低, 只有28.2%, 比掺入活性炭时低7%, 比掺入 SiC 时低4.6%, 比石墨低了2%. 这是由于固体物质中含有较高的金属盐, 而这些金属盐促进了 NH_3 的生成. 而对于 HCN , 则是掺入活性炭时产率最高, 掺入 SiC 次之, 掺入石墨最低. 从以上研究中不难得知: 研究的4种吸波物质中, 回用物质和活性炭的添加促进 NH_3 和 HCN 的生成, 而石墨的添加可降低 NH_3 和 HCN 的生成.

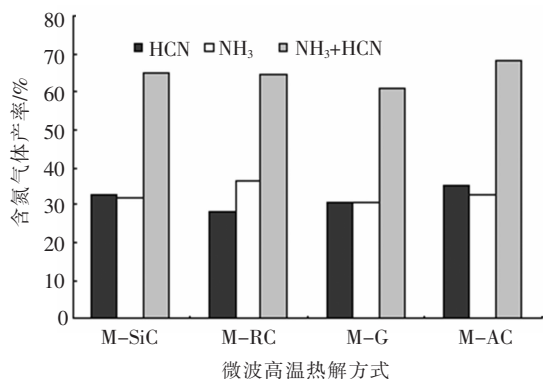


图2 不同微波能吸收物质下含氮气体产率及分布

3 结 论

1) 较传统热解在 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解 40 min, 微波高温热解仅在 5 min 内就带来较高的气体产率, 这表明微波辐射带来更高效、更节能的高温热解. 其中, 添加了 SiC 的样品产气率最高, 可达 74.2%.

2) 不同微波能吸收物质反应条件下, 产生的热解气体主要为大量的可燃气体, 其体积分数变化规律基本相同: $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{CH}_4 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_2$. 添加 SiC 、回用物质和活性炭时所制备的生物物质燃气具有较高的热值, 介于水煤气和发生炉气之间, 有较高的潜在利用价值.

3) 微波高温热解污水污泥所制备的生物物质

燃气的 H_2S 质量浓度在 $115 \sim 135\text{ mg/L}$, 低于一般炼油厂排出的废气中 H_2S 质量浓度 $105 \sim 210\text{ mg/L}$.

4) 研究的4种吸波物质中, 回用物质和活性炭的添加促进 NH_3 和 HCN 的生成, 而石墨的添加可降低 NH_3 和 HCN 的生成.

参考文献:

- [1] 陈曼, 金保升, 贾相如. 城市污水污泥的热解动力学特性研究[J]. 能源研究与利用, 2005, 3(3): 31-33.
- [2] LIU F, LIU J, YU Q, *et al.* Leaching characteristics of heavy metals in municipal solid waste incinerator fly ash[J]. J Environ Sci Health A Tox Hazard Subst Environ Eng, 2005, 40(10): 1975-1985.
- [3] KIM Y, PARKER W. A technical and economic evaluation of the pyrolysis of sewage sludge for the production of bio-oil[J]. Bioresour Technol, 2007, 59(3): 126-132.
- [4] DOMÍNGUEZ A, MENÉNDEZ J A, INGUANZO M, *et al.* Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge[J]. Fuel Process Technology, 2005, 86(9): 1007-1020.
- [5] MENÉNDEZ J A, DOMÍNGUEZ A, INGUANZO M, *et al.* Microwave-induced drying, pyrolysis and gasification (MWDPG) of sewage sludge: vitrification of the solid residue[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005, 74(1): 406-412.
- [6] MENÉNDEZ J A, INGUANZO M, PIS J J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge[J]. Water Research, 2002, 36(13): 3261-3264.
- [7] KHAN A A, JONG W, JANSSENS P J, *et al.* Biomass combustion in fluidized bed boilers: potential problems and remedies[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(2): 21-50.
- [8] SUGAWARA T, KATSUYASU E, SYNCHROTRON J, *et al.* XANES analysis of sulfur form change during pyrolysis of coals[J]. Fuel, 2001, 80(8): 955-957.

(编辑 刘 彤)